







BJ

Paste zum Verschweissen von Keramiken mit Metallen und Verfahren zur Herstellung einer Schweissverbindung

Publication number: DE19842276 (A1)
Publication date: 2000-03-30
Inventor(s): LA PRIETA CLAUDIO DE [DE]; GLANZ UWE [DE]; SCHMIEDEL CARMEN [DE]; KITIRATSCHKY PETRA [DE]
Applicant(s): BOSCH GMBH ROBERT [DE]
Classification:
- **international:** B23K1/19; B23K3/06; B23K35/22; B23K35/363; C04B37/02; B23K1/19; B23K3/06; B23K35/22; B23K35/362; C04B37/02; (IPC1-7): C04B37/02
- **European:** C04B37/02D
Application number: DE19981042276 19980916
Priority number(s): DE19981042276 19980916

Also published as:
 US6410081 (B1)
 JP2002524270 (T)
 EP1047524 (A1)
 EP1047524 (B1)
 WO0015384 (A1)

Cited documents:
 DE3222696 (C2)

Abstract of DE 19842276 (A1)

The invention relates to a paste for welding ceramic materials to metal contact surfaces or metals, containing a precious metal, an aluminium compound, a silicon compound and a compound selected from the following group: barium compounds, calcium compounds and magnesium compounds. A binder, solvent, plasticizer, thixotropic agent and a dispersing agent can also be added to the paste. Said paste is used to produce a welded joint between ceramic materials and a metal contact surface. Preferably, the inventive paste is pressed onto the ceramic material. The ceramic material is subsequently sintered with said paste and the metal contact surface or metal is welded thereto.

Data supplied from the esp@cenet database — Worldwide

19 BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENT- UND
MARKENAMT

12 **Offenlegungsschrift**
10 **DE 198 42 276 A 1**

51 Int. Cl. 7:
C 04 B 37/02

21 Aktenzeichen: 198 42 276.8
22 Anmeldetag: 16. 9. 1998
43 Offenlegungstag: 30. 3. 2000

DE 198 42 276 A 1

71 Anmelder:
Robert Bosch GmbH, 70469 Stuttgart, DE

72 Erfinder:
La Prieta, Claudio De, 70569 Stuttgart, DE; Glanz,
Uwe, 71679 Asperg, DE; Schmiedel, Carmen, 71672
Marbach, DE; Kitiratschky, Petra, 71272 Renningen,
DE

56 Entgegenhaltungen:
DE 32 22 696 C2
Grünling, H.W.: Hochtemperaturbeständige
Keramik-
Metall-Verbindungen. In: Schweißen und
Schneiden,
H.2/1973, S.52-55;

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

Prüfungsantrag gem. § 44 PatG ist gestellt

54 Paste zum Verschweißen von Keramiken mit Metallen und Verfahren zur Herstellung einer Schweißverbindung

57 Es wird eine Paste zum Verschweißen von keramischen Materialien mit metallischen Kontaktflächen oder Metallen vorgeschlagen, die ein Edelmetall, eine Aluminiumverbindung, eine Siliziumverbindung und eine Verbindung ausgewählt aus der Gruppe der Bariumverbindungen, Calciumverbindungen und Magnesiumverbindungen enthält. Daneben kann der Paste auch ein Binder, ein Lösungsmittel, ein Weichmacher, ein Thixotropiemittel und ein Dispergiermittel zugegeben sein. Eine derartige Paste wird zur Herstellung einer Schweißverbindung zwischen keramischen Materialien und einer metallischen Kontaktfläche verwendet, wobei die Paste auf das keramische Material gedruckt und anschließend die metallische Kontaktfläche auf die Paste aufgebracht wird. Danach wird das keramische Material mit der Paste und der metallischen Kontaktfläche gesintert. Auf die metallische Kontaktfläche kann dann ein metallischer Kontakt geschweißt werden.

DE 198 42 276 A 1

Stand der Technik

Die Erfindung betrifft eine Paste zum Verschweißen von keramischen Materialien mit metallischen Kontaktflächen oder Metallen nach der Gattung des Hauptanspruches, sowie ein Verfahren zur Herstellung einer Schweißverbindung zwischen keramischen Materialien und Metallen mit dieser Paste.

Es ist allgemein bekannt, daß metallische Anschlußkontakte auf Keramiksubstraten mittels Bond-, Schweiß- oder Lötverfahren realisiert werden können. Die bisher bekannten Kontaktierungen und Kontaktierungsverfahren sind jedoch nicht für hohe mechanische und thermische Belastungen geeignet, da die Haftung zwischen Anschlußkontakt und Keramiksubstrat vielfach unzureichend ist. In diesen Fällen wurden bisher Steckkontakte verwendet.

Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist es daher, eine Paste und ein Verfahren zum Verschweißen von metallischen Kontaktflächen oder Metallen mit keramischen Materialien zu entwickeln, die hohen thermischen und mechanischen Belastungen standhält, um so die Verwendung kostenintensiver Standardsteckkontakte zu vermeiden.

Vorteile der Erfindung

Die erfindungsgemäße Paste mit den kennzeichnenden Merkmalen des Hauptanspruchs und das damit durchgeführte Verfahren zur Verschweißung von metallischen Kontaktflächen mit keramischen Materialien hat gegenüber dem Stand der Technik den Vorteil, daß eine direkte Verschweißung von metallischen Kontaktflächen, wie beispielsweise Leadframe-Materialien, mit keramischen Standardmaterialien über eine Zwischenschicht aus der Paste ermöglicht wird, wobei die Verschweißung bei gleichzeitig guten elektrischen Eigenschaften hohen thermischen und mechanischen Belastungen standhält, so daß bisher verwendete Steckkontakte entfallen können. Damit wird auch eine erhebliche Kostenreduktion in der Fertigung erreicht.

Die erfindungsgemäße Paste ermöglicht somit in einfacher Weise beispielsweise eine elektrische Kontaktierung von Sensorelementen durch Schweißverfahren, wobei metallische Materialien auf Standardsubstrate geschweißt werden und die erfindungsgemäße Paste als Haftschicht wirkt. Die Temperaturbeständigkeit der Schweißverbindung ist bis mindestens 500°C gewährleistet.

Vorteilhafte Weiterbildungen der Erfindung ergeben sich aus den in den Unteransprüchen genannten Maßnahmen.

Aufgrund weiterer zugesetzter Pastenkomponenten wie einem Binder, einem Weichmacher, einem Lösungsmittel, einem Dispergiermittel und einem Thixotropiemittel läßt sich insbesondere die Verarbeitbarkeit der erfindungsgemäßen Paste hinsichtlich Viskosität und Handhabung sehr vorteilhaft beeinflussen, so daß sich diese beispielsweise auch als Druckpaste oder zum Auftrag mit Hilfe einer Rakel eignet und sich somit verfahrenstechnisch leicht in bestehende Fertigungstechniken integrieren läßt.

In vorteilhafter Weiterbildung des erfindungsgemäßen Paste wird vor dem Verschweißen der metallischen Kontaktfläche mit dem keramischen Material auf die auf das keramische Material aufgebrachte und getrocknete Paste eine Platinleitpaste aufgedruckt. Damit kann die elektrische Leitfähigkeit der Schweißverbindung insbesondere bei niedrigen Edelmetallgehalten der erfindungsgemäßen Paste verbessert werden.

Die erfindungsgemäße Paste enthält zumindest ein Edelmetall, mindestens eine Aluminiumverbindung, mindestens eine Siliziumverbindung und mindestens eine Verbindung, ausgewählt aus der Gruppe der Bariumverbindungen, der Magnesiumverbindungen und der Calciumverbindungen. Darüberhinaus wird zur vereinfachten Handhabung und Herstellung der Paste in vorteilhafter Weiterbildung der Erfindung zusätzlich ein Binder, ein Weichmacher und ein Lösungsmittel zugegeben. Weiterhin wird bei Bedarf ein Thixotropiemittel und ein Dispergiermittel in die Paste eingearbeitet. Als Edelmetall eignet sich besonders Platin, Palladium, Silber oder Gold.

Als Bariumverbindung eignet sich insbesondere Bariumoxid, Bariumcarbonat, Bariumhydrat, Bariumacetat oder eine sonstige organische Bariumverbindung, wobei es sehr vorteilhaft ist, wenn sich die Bariumverbindung während eines nachfolgenden Trocknens und/oder Sinterns der erfindungsgemäßen Paste zusammen mit dem keramischen Material und der metallischen Kontaktfläche möglichst vollständig und rückstandsfrei in Bariumoxid zersetzt oder umwandelt. Besonders vorteilhaft ist auch die Zugabe von Bariumoxid als Bariumverbindung zu der erfindungsgemäßen Paste, da beispielsweise eine starke Gasentwicklung oder Freisetzung von Wasser nachteilig ist beim Verschweißen.

Die Bariumverbindung in der erfindungsgemäßen Paste kann ganz oder teilweise durch eine Magnesiumverbindung und/oder eine Calciumverbindung ersetzt sein, wozu sich insbesondere MgO, CaO, NgCO_3 , CaCO_3 , die Hydroxide von Calcium oder Magnesium sowie organische Magnesium- oder Calciumverbindungen eignen, da diese nach einem Trocknen und/oder Sintern sehr vorteilhaft analog den Anforderungen an die Bariumverbindung, zumindest weitgehend als entsprechende Metalloxide vorliegen.

Als Siliziumverbindung eignet sich Siliziumdioxid, eine organische Siliziumverbindung oder eine Silizium-Sauerstoffverbindung, wobei es ebenfalls sehr vorteilhaft ist, wenn sich die Siliziumverbindung während eines nachfolgenden Trocknens oder Sinterns der erfindungsgemäßen Paste zusammen mit dem keramischen Material und der metallischen Kontaktfläche möglichst vollständig und rückstandsfrei in Siliziumdioxid zersetzt oder umwandelt. Besonders bevorzugt ist die Zugabe von Siliziumdioxid, Kaolin, Kaolinit oder $\text{Mg}_2[\text{SiO}_4]$ (Forsterit) als Siliziumverbindung.

Als Aluminiumverbindung eignet sich Aluminiumoxid (Al_2O_3), eine organische Aluminiumverbindung wie Aluminiumformiat oder Aluminiumhydroxid ($\text{Al}(\text{OH})_3$ oder $\text{AlO}(\text{OH})$), wobei es auch hier, wie im Fall von Silizium und Barium, sehr vorteilhaft ist, wenn sich die Aluminiumverbindung während eines nachfolgenden Trocknens oder Sinterns der erfindungsgemäßen Paste zusammen mit dem keramischen Material und der metallischen Kontaktfläche möglichst vollständig und rückstandsfrei in Aluminiumoxid (Al_2O_3) zersetzt oder umwandelt. Besonders bevorzugt ist die direkte Zugabe von Aluminiumoxid (Al_2O_3) als Aluminiumverbindung.

Ganz besonders bevorzugt hinsichtlich Haftung, Wirtschaftlichkeit und einfacher Handhabung hat sich eine Paste unter Verwendung von Platin, Siliziumdioxid, Aluminiumdioxid und Bariumoxid herausgestellt.

Mögliche Zusammensetzungen der erfindungsgemäßen Paste sind in den Ausführungsbeispielen 1 bis 3 wiedergegeben. Die Verwendung der relativ geringen Mengen der Bariumverbindung wie Bariumoxid oder Bariumcarbonat, die durch ganz oder teilweise durch eine Calcium- oder Magnesium-Verbindung ersetzt sein kann, und der Siliziumverbin-

ung wie Siliziumdioxid hat sich als ein wesentliches Merkmal der beanspruchten Erfindung herausgestellt.

Beispiel 1

60,8 Gew.-% Platin
16,7 Gew.-% Aluminiumoxid
0,4 Gew.-% Siliziumdioxid
1,6 Gew.-% Bariumoxid

zusätzlich werden zugesetzt:

4,0 Gew.-% Polyvinylbutyral als Binder
1,4 Gew.-% Dibutylphthalat als Weichmacher
15,1 Gew.-% Butylcarbitol als Lösungsmittel

Beispiel 2

60,7 Gew.-% Platin
15,2 Gew.-% Aluminiumoxid
0,5 Gew.-% Siliziumdioxid
0,9 Gew.-% Bariumcarbonat

zusätzlich werden zugesetzt:

4,3 Gew.-% Polyvinylbutyral als Binder
1,6 Gew.-% Dioctylphthalat als Weichmacher
16,8 Gew.-% Butylcarbitol als Lösungsmittel

Beispiel 3

38,2 Gew.-% Platin
39,7 Gew.-% Aluminiumoxid
1,2 Gew.-% Siliziumdioxid
0,4 Gew.-% Bariumoxid

zusätzlich werden zugesetzt:

4,0 Gew.-% Polyvinylbutyral als Binder
1,4 Gew.-% Dibutylphthalat als Weichmacher
15,1 Gew.-% Butylcarbitol als Lösungsmittel.

Als Dispergiermittel zur Zugabe in die Pasten gemäß den Ausführungsbeispielen 1 bis 3 eignen sich je nach Lösungsmittel vielfältige an sich bekannte Netz- und Dispergiermittel. Insbesondere die Verwendung von Produkten unter den Handelsnamen Dipeplast oder Disperbyk der Fa. BYK-Chemie GmbH, D-46462 Wesel, die bei Bedarf in einem Anteil von 0,2 bis 6 Gew.-% zugegeben werden können, hat sich als vorteilhaft erwiesen. Als Thixotropiemittel zur Zugabe in die Pasten gemäß den Ausführungsbeispielen 1 bis 3 eignet sich beispielsweise Polyvinylbutyral oder Ethylcellulose. Es kann in einer Menge von 0,5 bis 25 Gew.-% zugegeben werden.

Der Einsatz der Edelmetalle und der Aluminium-, Silizium- oder der Verbindung aus der Gruppe der Bariumverbindungen, Calciumverbindungen oder Magnesiumverbindungen erfolgt vorteilhaft in Form von sehr fein gemahlenden Pulvern, deren Korngrößen im Bereich von 0,1 µm bis 50 µm liegen.

Die spezifische Oberfläche der Edelmetallpulver liegt vorteilhaft zwischen 1 und 10 m²/g und die des Pulvers der Aluminiumverbindung vorteilhaft zwischen 5 und 15 m²/g. Besonders bevorzugt ist ein Platinpulver mit einer spezifischen Oberfläche von ca. 3 m²/g und ein Aluminiumoxidpulver (Al₂O₃) mit einer spezifischen Oberfläche von ca. 10 m²/g.

Alle Komponenten der Paste werden in an sich bekannter

Weise vermischt und zu einer homogenen Masse verarbeitet. Diese wird dann auf das keramische Material, das mit der metallischen Kontaktfläche verschweißt werden soll, insbesondere durch Aufrakeln, Drucken oder Pinseln aufgetragen und bei Bedarf getrocknet. Danach wird dann die metallische Kontaktfläche, beispielsweise in Form eines Leadframes oder einer dünnen Folie auf die getrocknete Paste aufgebracht und bei ca. 1500°C bis 1550°C im Cofiring-Verfahren zusammen mit dem keramischen Material und der getrockneten Paste gesintert. Auf die metallische Kontaktfläche kann dann in an sich bekannter Weise ein metallischer Kontakt geschweißt werden, wobei die Paste einerseits als Haftvermittler zwischen metallischer Kontaktfläche und keramischem Material wirkt, und andererseits zumindest bereichsweise als elektrisch leitende Zwischenschicht dient. In einer Weiterbildung des erfindungsgemäßen Verfahrens wird auf die getrocknete Paste auf dem keramischen Material zunächst eine weitere Platinleitpaste aufgebracht. Beide Pasten werden danach bei Bedarf erneut getrocknet. Danach wird, wie bereits zuvor beschreiben, eine metallische Kontaktfläche auf diese Pasten aufgebracht und bei ca. 1500°C bis 1550°C im Cofiring-Verfahren zusammen mit dem keramischen Material und den getrockneten Pasten gesintert. Aus dieser metallischen Kontaktfläche kann dann im weiteren ein metallischer Kontakt geschweißt werden. Das Verfahren unter Verwendung der Platinleitpaste hat den Vorteil, daß mit einem niedrigeren Edelmetallanteil der erfindungsgemäßen Paste gearbeitet werden kann, ohne daß die elektrische Leitfähigkeit zwischen metallischer Kontaktfläche und keramischem Material verloren geht. Die Platinleitpaste dient somit zur Ausbildung einer elektrischen Leiterschicht. Als keramisches Material eignet sich insbesondere ein Substrat aus Aluminiumoxid, Siliziumcarbid oder Zirkondioxid.

Patentansprüche

1. Paste zum Verschweißen von keramischen Materialien mit metallischen Kontaktflächen oder Metallen **dadurch gekennzeichnet**, daß die Paste mindestens ein Edelmetall, mindestens eine Aluminiumverbindung, mindestens eine Siliziumverbindung und mindestens eine Verbindung ausgewählt aus der Gruppe der Bariumverbindungen, Calciumverbindungen und Magnesiumverbindungen enthält.
2. Paste nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Paste einen Binder, insbesondere Polyvinylbutyral enthält.
3. Paste nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Paste einen Weichmacher, insbesondere Dibutylphthalat oder Dioctylphthalat und/oder ein Lösungsmittel, insbesondere Butylcarbitol enthält.
4. Paste nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß die Paste ein Dispergierungsmittel und/oder ein Thixotropiemittel, insbesondere Polyvinylbutyral oder Ethylcellulose enthält.
5. Paste nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, daß diese das Dispergierungsmittel in einer Konzentration von 0,2 bis 6 Gew.-% und/oder das Thixotropiemittel in einer Konzentration von 0,5 bis 25 Gew.-% enthält.
6. Paste nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, daß diese das Lösungsmittel in einer Konzentration von 9 bis 30 Gew.-% enthält.
7. Paste nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, daß die Paste den Weichmacher in einer Konzentration von 0,3 bis 5 Gew.-% enthält.
8. Paste nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet,

daß die Paste 5 bis 60 Gew.-% einer Aluminiumverbindung, 0,2 bis 5 Gew.-% einer Siliziumverbindung, 0,2 bis 5 Gew.-% einer Verbindung ausgewählt aus der Gruppe der Bariumverbindungen, Calciumverbindungen und Magnesiumverbindungen und 20 bis 80 Gew.-% Edelmetall enthält. 5

9. Paste nach mindestens einem der vorangehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß die Paste 1 bis 10 Gew.-% Binder enthält.

10. Paste nach mindestens einem der vorgehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß die Paste bis über 500°C temperaturbeständig ist. 10

11. Paste nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das Edelmetall, die Aluminiumverbindung, die Siliziumverbindung und die Verbindung ausgewählt aus der Gruppe der Bariumverbindungen, Calciumverbindungen und Magnesiumverbindungen als sehr fein gemahlenes Pulver, insbesondere mit einer Korngröße von 0,1 µm bis 50 µm, eingebracht sind. 15

12. Paste nach Anspruch 1 oder 12, dadurch gekennzeichnet, daß die spezifische Oberfläche des Pulvers der Siliziumverbindung zwischen 5 und 15 m²/g liegt und die spezifische Oberfläche des Edelmetallpulvers zwischen 1 und 10 m²/g liegt. 20

13. Paste nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das Edelmetall Platin ist. 25

14. Paste nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Bariumverbindung ein Bariumoxid, Bariumcarbonat, Bariumacetat, Bariumhydroxid oder eine organische Bariumverbindung ist. 30

15. Paste nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Calciumverbindung ein Calciumoxid, Calciumcarbonat, Calciumhydroxid oder eine organische Calciumverbindung ist.

16. Paste nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Magnesiumverbindung ein Magnesiumoxid, Magnesiumcarbonat, Magnesiumhydroxid oder eine organische Magnesiumverbindung ist. 35

17. Paste nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Aluminiumverbindung Al₂O₃, Al(OH)₃, AlOOH oder eine organische Aluminiumverbindung ist. 40

18. Paste nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Siliziumverbindung Siliziumdioxid, Kaolin, Kaolinit, Mg₂[SiO₄], eine organische Siliziumverbindung oder eine Silizium-Sauerstoff-Verbindung ist. 45

19. Verfahren zur Herstellung einer Schweißverbindung zwischen keramischen Materialien und Metallen oder metallischen Kontaktflächen mit einer Paste nach mindestens einem der vorangehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß die Paste zunächst auf das keramische Material gedruckt wird, und daß anschließend eine metallische Kontaktfläche auf die Paste aufgebracht wird und mit dem keramischen Material und der Paste zusammen gesintert wird. 50

20. Verfahren nach Anspruch 19, dadurch gekennzeichnet, daß die Paste vor dem Aufbringen der metallischen Kontaktfläche getrocknet wird.

21. Verfahren nach Anspruch 19, dadurch gekennzeichnet, daß das Sintern bei Temperaturen von 1450°C bis 1600°C erfolgt. 55

22. Verfahren nach mindestens einem der Ansprüche 19 bis 21, dadurch gekennzeichnet, daß auf die metallische Kontaktfläche ein metallischer Kontakt geschweißt wird. 60

23. Verfahren nach mindestens einem der Ansprüche 19 bis 22, dadurch gekennzeichnet, daß vor dem Aufbringen der metallischen Kontaktfläche zunächst eine

Platinleitpaste über die Paste gedruckt wird.